

538,744

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 7 月 1 日 (01.07.2004)

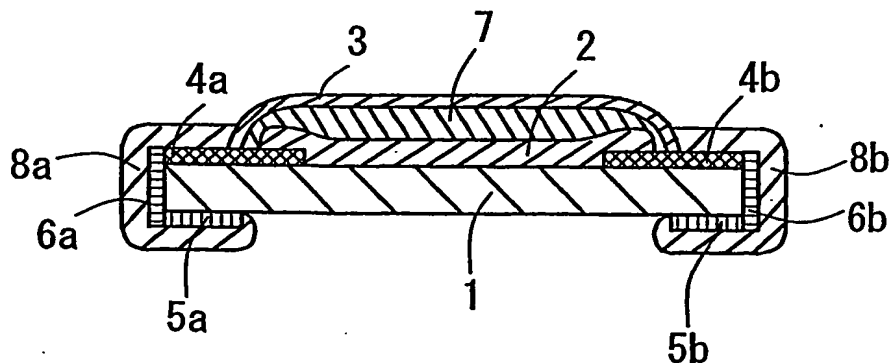
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/055836 A1

- (51) 国際特許分類⁷: H01C 7/00, (72) 発明者; および
C08L 101/00, C08K 3/08, 3/22, 3/40 (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 守谷 敏
(MORIYA, Satoshi) [JP/JP]; 〒396-0021 長野県 伊那市
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/016013 大字伊那 3 6 7 2 番地 コーア株式会社内 Nagano
(JP).
(22) 国際出願日: 2003 年 12 月 15 日 (15.12.2003) (74) 代理人: 丸山 幸雄 (MARUYAMA, Yukio); 〒107-0052
東京都 港区 赤坂 1 丁目 1 番 1 6 号 細川ビル 1 階
(25) 国際出願の言語: 日本語 Tokyo (JP).
(26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
(30) 優先権データ: 特願 2002-363363 2002 年 12 月 16 日 (16.12.2002) JP HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ,
NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): コー
ア株式会社 (KOA KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒 SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS,
MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特
[続葉有]

(54) Title: RESISTIVE MATERIAL, RESISTIVE ELEMENT, RESISTOR AND METHOD FOR MANUFACTURING RESISTOR

(54) 発明の名称: 抵抗材料、抵抗体、抵抗器、および抵抗器の製造方法



(57) Abstract: A resistive material comprising a metal powder containing copper, manganese, and aluminum, a glass powder and/or a copper oxide powder and a vehicle is disclosed. The metal powder is a mixture of 80-85 weight % of copper, 8-16 weight % of manganese, and 2-7 weight % of aluminum. Up to 10 parts by weight of the glass powder and/or copper oxide powder and 10-15 parts by weight of the vehicle are added per 100 parts by weight of this metal mixture powder. By firing the thus-obtained resistive material in an inert atmosphere, a resistive element or a resistor having such characteristics as low resistance, low TCR, and low thermal electromotive force can be manufactured.

(57) 要約: 銅、マンガン、およびアルミニウムを含有した金属粉体と、ガラス粉体および/または銅酸化物粉体と、ビヒクルとを含有する抵抗材料を提供する。金属粉体は、80~85重量パーセントの銅と、8~16重量パーセントのマンガンを、2~7重量パーセントのアルミニウムとを混合してなり、この金属混合粉体の全体100重量部に対して、ガラス粉体および/または銅酸化物粉体を最大で10重量部、ビヒクル10~15重量部を添加する。そして、得られた抵抗材料を不活性雰囲気中で焼成して、目的とする低抵抗値で低TCR、熱起電力も低い特性を有する抵抗体および抵抗器を作製する。

WO 2004/055836 A1



許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明 細 書

抵抗材料、抵抗体、抵抗器、および抵抗器の製造方法

技術分野

本発明は、いわゆるチップ抵抗器の抵抗体の材料として用いられる抵抗材料、抵抗体、その抵抗材料を用いた抵抗器、およびその抵抗器の製造方法に関するものである。本発明は、電流検出回路において使用される電流検出用抵抗器に用いた場合に特に有用である。

背景技術

各種電子機器の電子回路や電源回路において、電流検出用の抵抗器が用いられている。このような電流検出用の抵抗器に求められる特性としては、抵抗値が低いこと、そして、TCR (Temperature Coefficient of Resistance : 抵抗値温度係数) が低いことである。

このような特性を実現するため、特開平10-144501号公報は、以下のような技術を開示している。すなわち、従来のチップ抵抗器は、図5に示すように絶縁基板100の片面に、銅(Cu)/ニッケル(Ni)の合金成分よりなる抵抗材料を印刷形成して抵抗体103を形成し、その抵抗体103に面接触するように上面電極102を形成する。次に、抵抗体103と上面電極102の焼成工程を経て、抵抗体103を保護する保護膜層104、端面電極105、ニッケルめっき膜106、はんだめっき膜107を形成した構成となっている。このような構成により、抵抗体103と上面電極102との接合界面に不純物が介在せず、銅/ニッケル合金の材料特性を活かした低抵抗、低TCRを実現している。

銅/ニッケルを主成分とする抵抗体、特にペースト状にした抵抗材料をスクリーン印刷等の厚膜印刷法によって印刷し、抵抗体を形成した抵抗器においては、電極として銅を用いると、熱起電力の影響に伴って生じる電流検出の誤差が問題となる場合がある。なお、銅/ニッケルの銅に対する熱起電力は、 $46\mu\text{V/K}$ である。

本発明の主な課題は、銅／ニッケルに代わる抵抗材料を創出することである。また、本発明は、抵抗体、かかる抵抗材料を用いた抵抗器、およびその抵抗器の製造方法を提供することである。

発明の開示

上記の目的を達成するため、本発明の抵抗材料は、銅、マンガン、およびアルミニウムを含有した金属粉体と、ガラス粉体および／または銅酸化物粉体と、ビヒクルと、を含有する。前記金属粉体は、銅が80～85重量パーセント、マンガンが8～16重量パーセント、アルミニウムが2～7重量パーセントとすることが好ましい。

また、前記金属粉体100重量部に対して、前記ガラス粉体および／または銅酸化物粉体を最大で10重量部、前記ビヒクルを10～15重量部、添加することが好ましい。

前記金属粉体を作製する場合、これに含まれる銅、マンガン、およびアルミニウムの混合の形態としては以下のものがある。すなわち、第1の形態は、銅粉体、マンガン粉体、アルミニウム粉体を混合したものである。第2の形態は、銅／マンガン合金の粉体とアルミニウム粉体を混合したものである。第3の形態は、銅／アルミニウム合金の粉体とマンガン粉体を混合したものである。第4の形態は、マンガン／アルミニウム合金の粉体と銅粉体を混合したものである。第5の形態は、銅／マンガン／アルミニウム合金の粉体からなるものである。

本発明の抵抗体は、銅、マンガン、およびアルミニウムを含有してなる。この抵抗体は、銅が80～85重量パーセント、マンガンが8～16重量パーセント、アルミニウムが2～7重量パーセントからなることが好ましい。

また、本発明の抵抗器は、絶縁基体と、該絶縁基体上に形成された、銅、マンガン、およびアルミニウムを含有してなる抵抗体と、該抵抗体に接続された一対の電極と、を有する抵抗器である。

前記抵抗体に含まれる導電成分は、銅が80～85重量パーセント、マンガンが8～16重量パーセント、アルミニウムが2～7重量パーセントとしたことを特徴とする。また、前記抵抗器の前記電極には銅が用いられていることを特徴と

する。

前記抵抗器の抵抗温度係数が $\pm 100 \times 10^{-6}/K$ 以内であることを特徴とする。また、前記抵抗体の熱起電力が $\pm 5 \mu V/K$ 以内であることを特徴とする抵抗器である。

本発明に係る抵抗器の製造方法は、絶縁基体上に、銅、マンガン、およびアルミニウムを含有した抵抗材料を印刷する工程と、この抵抗材料を窒素雰囲気中で焼成して抵抗体を形成する工程とを含む。また、前記絶縁基体上に、銅を主成分とする導電材料を印刷する工程と、この導電材料を窒素雰囲気中で焼成して電極を形成する工程とを含む抵抗器の製造方法である。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の実施の形態の一例に係る抵抗材料の製造工程を示すフローチャートである。

図2は、本発明の実施の形態として好ましい組成の範囲を示す図である。

図3は、実施の形態の一例に係るチップ抵抗器の断面構成を示す図である。

図4は、チップ抵抗器の製造工程を示すフローチャートである。

図5は、従来のチップ抵抗器の断面構成を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、添付図面および表を参照して、本発明に係る実施の形態例を説明する。

図1は、本実施の形態の一例に係る抵抗材料の製造工程である。図1のステップS1は、抵抗材料の主成分となる金属粉体を混合作製する工程である。ここではまず、銅(Cu)が85重量パーセント、マンガン(Mn)が9.5重量パーセント、アルミニウム(Al)が5.5重量パーセントとなるように各粉体を計り取り、これらを混合して、金属粉体を作製した。各粉体の平均粒径は、銅粉体が $1.1 \mu m$ 、マンガン粉体が $10 \mu m$ 、アルミニウム粉体が $10 \mu m$ のものを使用した。なお、各粉体の粒径は、スクリーン印刷法で利用できる範囲のものとして、粒径 $0.1 \mu m \sim 20 \mu m$ の範囲にあることが好ましい。

ステップS2は、ステップS1で得られた金属粉体に、ガラス粉体および銅酸

化物粉体を添加する工程である。上記金属粉体の全体量100重量部に対して、ガラス粉体を5重量部、銅酸化物粉体を5重量部、それぞれ添加した。ガラス粉体は、ホウ珪酸亜鉛ガラスを用いた。また、銅酸化物粉体は、酸化第一銅 (Cu_2O) を用いた。

ガラス粉体の添加は、後述するアルミナ基板と抵抗体とを物理的に密着させることを目的としている。上記金属粉体100重量部に対して、ガラス粉体を加える割合は、最大でも10重量部を超えないようにすることが好ましい。抵抗材料の抵抗率が大きくなるからである。

また、上記ガラス粉体は、作業性の観点から軟化点が500～1000℃のものを使用し、耐酸性、耐水性を有する材料を用いることが好ましい。適当なものとしては、ホウ珪酸系ガラスがあり、具体的には、ホウ珪酸バリウム系ガラス、ホウ珪酸カルシウム系ガラス、ホウ珪酸バリウムカルシウム系ガラス、ホウ珪酸亜鉛系ガラス、ホウ酸亜鉛系ガラス等がよい。また、ガラス粉体の粒径は、スクリーン印刷で利用できる0.1 μm ～20 μm の範囲内のものとするのが好ましい。本例では、平均粒径2 μm のものを使用した。

銅酸化物粉体の添加は、後述するアルミナ基板と抵抗体との化学的な密着を目的としている。銅酸化物粉体を加える割合は、上記金属粉体100重量部に対して、最大でも10重量部を超えないようにすることが好ましい。10重量部を超えると、抵抗体が多孔質状になり、抵抗体の平滑性が損なわれるからである。

銅酸化物粉体としては、 CuO (酸化第二銅) と Cu_2O (酸化第一銅) のいずれも用いることができる。また、銅酸化物粉体の粒径は、スクリーン印刷で使用可能な0.1 μm ～20 μm の範囲内のものが好ましい。本例では、平均粒径2 μm のものを使用した。

なお、アルミナ基板と抵抗体を密着させるために、抵抗材料には、ガラス粉体と銅酸化物粉体の少なくともいずれかを添加することが好ましい。また、ガラス粉体と銅酸化物粉体の両方を添加する場合は、上記の金属粉体100重量部に対して、ガラス粉体と銅酸化物粉体の添加量の合計が10重量部とすることが好ましい。この場合、完成した抵抗器の特性への影響を考慮して、ガラス粉体と銅酸化物粉体の両方を同等の割合で添加することが好ましい。

ステップS 3は、ビヒクルを添加する工程である。上記の金属粉体、ガラス粉体、および銅酸化物粉体からなる混合粉体の全体量100重量部に対して、ビヒクル12重量部を添加した。ビヒクルとして、エチルセルロース2.5重量パーセント含有テキサノール溶液を用いた。

ビヒクルは、上記金属粉体を絶縁基板に印刷し易くペースト状にするために添加している。ビヒクルを添加する量については、上記金属材料と、ガラス粉体および／または銅酸化物粉体からなる粉体100重量部に対して、10～15重量部添加することが好ましい。これは、スクリーン印刷法を用いて抵抗材料をアルミナ基板に印刷する場合に、印刷形状の精度を高精度に保つ、適当な粘度とすることができる分量である。

ビヒクルは、樹脂と溶剤から構成されており、樹脂としては、セルロース系樹脂、アクリル系樹脂、アルキッド系樹脂等を、単独で、あるいは組み合わせて使用することができる。具体的には、例えば、エチルセルロース、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、エチルメタアクリレート、ブチルメタアクリレート等を挙げることができる。

また、溶剤としては、テルペン系溶剤、エステルアルコール系溶剤、芳香族炭化水素系溶剤、エステル系溶剤等を、単独で、あるいは組み合わせて使用することができる。具体的には、ターピネオール、ジヒドロターピネオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタジオール、テキサノール、キシレン、イソプロピルベンゼン、トルエン、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノブチルエーテル等である。

なお、抵抗材料には、上述したもの以外に、種々の添加剤が加えられる場合がある。添加剤として加えられるものとしては、例えば、凝集防止剤、消泡剤等がある。

このように、ステップS 1～S 3により得られた材料を、3本ロールで混練して抵抗材料を作製した。

次に、本実施の形態の一例に係る抵抗材料の特性を、以下のように測定した。まず、アルミナ96重量パーセントからなるアルミナ基板を準備した。このアルミナ基板に銅を主成分とする導電材料をスクリーン印刷し、焼成し、電極を複数

形成した。この電極に架かるように、上記抵抗材料をスクリーン印刷によって印刷した。そして、窒素 (N_2) 雰囲気中において、 $900^{\circ}C$ で10分間焼成して抵抗体を形成した。なお、電極に用いた銅のTCRが抵抗体の特性に与える影響を除くため、抵抗体のサイズを $1 \times 52 \text{ mm}$ とした。焼成後の抵抗体の膜厚は、 $20.3 \mu\text{m}$ であった。

このようにして得た抵抗体について、 $25^{\circ}C$ に加熱した状態、および $125^{\circ}C$ に加熱した状態で、それぞれ抵抗値を測定し、抵抗率とTCRを算出した。その結果、例えば、抵抗率は $1.49 \mu\Omega\text{m}$ 、TCRは $80 \times 10^{-6}/K$ であった。また、熱起電力は $1 \mu\text{V}/K$ であった。

表 1

試料 No.	Cu [wt %]	Mn [wt %]	Al [wt %]	Ni [wt %]	抵抗率 [$\mu\Omega\text{m}$]	TCR [$\times 10^{-6}$ /K]	対銅熱起電力 [$\mu\text{V}/K$]
1	80.0	20.0	—	—	2.03	10	12
2	90.0	10.0	—	—	0.63	260	5
3	82.0	16.0	2.0	—	1.86	45	4
4	86.0	12.0	2.0	—	1.42	128	3
5	90.0	8.0	2.0	—	0.50	351	3
6	84.0	13.0	3.0	—	1.66	76	1
7	82.0	14.0	4.0	—	1.83	44	1
8	85.0	9.5	5.5	—	1.49	80	1
9	88.0	6.0	6.0	—	1.00	288	-2
10	82.0	12.0	6.0	—	1.83	45	1
11	80.0	13.0	7.0	—	1.89	39	-1
12	82.0	10.0	8.0	—	1.69	136	2
13	85.0	8.0	7.0	—	1.42	94	-3
14	80.0	6.0	14.0	—	1.62	151	7
比較例	40.0	—	—	60.0	1.86	86	46

表1は、各種の金属粉体を用いた試料No. 1～14、および比較例の特性を示している。上述した実施の形態の一例は、試料No. 8に相当する。また、試料No. 1～14には、後述するように、本発明の範囲に包含されない例も含まれている。試料No. 1～14については、銅、マンガンおよびアルミニウムに関して、表1に示す配合割合とした金属粉体を用いた例である。表1に示す比較例は、銅40重量パーセントおよびニッケル60重量パーセントからなる金属粉体を用いた例である。また、表1に示す各試料の抵抗率は、各抵抗材料の焼成工程によって、含まれる金属粉体が合金化したものである。

各試料および比較例については、上述のように各抵抗体を、25℃に加熱した状態、および125℃に加熱した状態で、それぞれ抵抗値を測定し、抵抗率($\mu\Omega\text{m}$)、TCR、および熱起電力($\mu\text{V}/\text{K}$)を算出した。

表1の試料No. 1は、金属粉体の組成を銅／マンガンとした抵抗材料により形成された抵抗体である。このような組成とした場合でも、熱起電力は $12\mu\text{V}/\text{K}$ であり、上述した銅／ニッケルからなる抵抗材料（比較例においても示している）の熱起電力 $46\mu\text{V}/\text{K}$ と比較して、小さくすることができる。しかし、その抵抗率は $2.03\mu\Omega\text{m}$ と高いため、低い抵抗値を実現する上で問題がある。

試料No. 2は、試料No. 1に比較して銅の割合を多くすることで抵抗率が低くなり、 $0.63\mu\Omega\text{m}$ となっている。しかし、TCRが $260\times 10^{-6}/\text{K}$ であり、比較例に比べて高い。このように銅／マンガンからなる抵抗体は、銅の含有量に応じて、抵抗率またはTCRのどちらかが良くなるが、他方が悪くなるため、その特性の制御が困難である。このため、本発明においては、試料No. 3～14として例示される銅／マンガン／アルミニウムからなる抵抗体が適当と判断した。

そこで、銅／マンガン／アルミニウムからなる各試料に関する、さらに最適な条件について述べる。まず、抵抗体に望まれる特性として、熱起電力は小さいほど良く、好ましくは $\pm 5\mu\text{V}/\text{K}$ 以内にあり、TCRについては、 $\pm 100\times 10^{-6}/\text{K}$ 以内にあることである。これらを、本発明において、好ましい例として選別するための条件とする。

このように、表1に示される各試料に関して分析を行った結果を示す。図2は、

各試料における銅、マンガン、アルミニウムの配合比をプロットした組成図である。図中の丸（○）内の数字は、表 1 に示す試料 No. 1～14 各々に対応している。また、太線で示す範囲内にある配合比が、本発明において好ましい範囲である。

本発明における好ましい試料としては、試料 No. 3、試料 No. 6、試料 No. 7、試料 No. 8、試料 No. 10、試料 No. 11、試料 No. 12、そして試料 No. 13 である。

以上より、本発明において好ましい金属粉体の構成は、銅が 80～85 重量パーセントと、マンガンが 8～16 重量パーセントと、アルミニウムが 2～7 重量パーセントの範囲にある、ということである。

ここで、金属粉体の作製の形態を説明する。第 1 の形態として、上述のように、銅粉体、マンガン粉体、およびアルミニウム粉体のそれぞれ独立した粉体を混合して金属粉体を作製する方法がある。第 2 の形態として、銅／マンガン合金の粉体とアルミニウム粉体を混合して金属粉体を作製する方法がある。第 3 の形態として、銅／アルミニウム合金の粉体とマンガン粉体を混合して金属粉体を作製する方法がある。第 4 の形態として、マンガン／アルミニウム合金の粉体と銅粉体を混合して金属粉体を作製する方法がある。また、第 5 の形態として、銅／マンガン／アルミニウム合金の粉体を用いる方法がある。

これら第 1～第 5 の形態のいずれを用いても、金属粉体の組成において、銅が 80～85 重量パーセント、マンガンが 8～16 重量パーセント、アルミニウムが 2～7 重量パーセントであることを満たしていれば、本発明の範囲に含まれるものである。なお、あらかじめ合金化された粉体を用いることは、抵抗体の特性のばらつきを抑制することに寄与する。かかる観点から、第 5 の形態が最も好ましく、次いで、第 2～4 の形態が好ましい。なお、本発明の実施の形態例においては、試料を作製する上での便宜を図って、各試料は、第 1 の形態で作製されている。

図 3 は、本発明の抵抗材料を使用したチップ抵抗器の一例について、その断面構成を示している。図 3 において、基板 1 は、電気絶縁性のセラミックス基板である。このような基板 1 として用いる材料に関しては、例えば、アルミナ系基板、

フォルステライト系基板、ムライト系基板、窒化アルミニウム系基板、ガラスセラミック系基板等を用いることができる。

基板 1 上には抵抗体 2 が形成されている。抵抗体 2 は、本発明に係る抵抗材料をスクリーン印刷法で塗布した後、焼成したものである。この抵抗体 2 の両端には、抵抗体 2 と電氣的に接触する上部電極 4 a, 4 b が形成されている。

基板 1 の裏面の端部には、下部電極 5 a, 5 b が形成されている。抵抗体 2 はプリガラス 7 で覆われている。プリガラス 7 は、さらに保護膜 3 により覆われている。また、基板 1 の両端部側面には、上部電極 4 a, 4 b と下部電極 5 a, 5 b を電氣的に接続するための端部電極 6 a, 6 b が形成されている。

上部電極 4 a の露出部分、下部電極 5 a および端部電極 6 a を覆うように外部電極 8 a が形成されている。同様に、上部電極 4 b の露出部分、下部電極 5 b および端部電極 6 b を覆うように外部電極 8 b が形成されている。これらの外部電極 8 a, 8 b は、めっきによって形成されている。

図 4 は、本発明に係るチップ抵抗器の製造方法の一例を示すフローチャートである。図 4 のステップ S 1 1 では、完成品において基板 1 を構成するアルミナ基板を準備する。アルミナ基板としては、アルミナ 96 重量パーセントのものを使用する。アルミナ基板は、多数の完成品を一度に製造できるように大判のものをを用いており、後の工程でチップ単体に分割される。

ステップ S 1 2 では、アルミナ基板の裏面に下部電極 5 a, 5 b を形成する。下部電極 5 a, 5 b の形成方法は、先ず、銅を主成分とする導電材料をスクリーン印刷法により所定のパターンで印刷する。続いて、窒素 (N_2) 雰囲気において 900~1000℃で 10 分間の焼成工程を経て形成される。

ステップ S 1 3 では、アルミナ基板の上面に上部電極 4 a, 4 b を形成する。上部電極 4 a, 4 b の形成は、先ず、銅を主成分とする導電材料をスクリーン印刷法により所定のパターンで印刷し、続いて、窒素 (N_2) 雰囲気において 900~1000℃で 10 分間の焼成工程を経て形成される。なお、上部電極 4 a, 4 b と下部電極 5 a, 5 b の焼成を同時に行ってもよい。

電極に用いる導電材料としては、銀 (Ag) あるいは銅が考えられる。電極の材料として銀を用いた場合には、チップ抵抗器が使用される条件によってはエレ

クトロニックマイグレーションを生じ、電流検出等の性能の支障となるおそれがある。本実施の形態例では、このような問題を回避するため、上部電極 4 a, 4 b と下部電極 5 a, 5 b として銅を主成分とする導電材料を用いている。また、本実施の形態例では、銅の酸化を防止するために、上部電極 4 a, 4 b と下部電極 5 a, 5 b の焼成は、不活性雰囲気である窒素 (N_2) 雰囲気中で行っている。

ステップ S 1 4 では、抵抗体 2 を形成する。先ず、本発明の抵抗材料を、上部電極 4 a と上部電極 4 b を接続するようにスクリーン印刷法により所定のパターンで印刷する。続いて、窒素 (N_2) 雰囲気において 900～1000℃で10分間焼成することにより抵抗体 2 を形成する。窒素 (N_2) 雰囲気で焼成するのは、抵抗材料の酸化を防止するためである。

また、抵抗材料に含まれる、銅、マンガンおよびアルミニウムは、焼成工程を経て合金化する。

焼成後の抵抗体 2 に含まれる主要な導電成分は、銅が 80～85 重量パーセント、マンガンが 8～16 重量パーセント、アルミニウムが 2～7 重量パーセントである。本発明の抵抗材料には銅酸化物が添加されているので、基板 1 と抵抗体 2 との良好な接着が得られる。ガラス粉体によって、無機バインダー膜、すなわち、抵抗体 2 の強度が得られる。また、ビヒクルは、有機バインダー、すなわち樹脂を含有することにより、印刷パターンの形状の高精度化に寄与する。

ステップ S 1 5 では、抵抗体 2 を被覆するプリガラス 7 を形成する。プリガラス 7 は、抵抗体層 2 を覆うようにホウ珪酸亜鉛系ガラスペーストをスクリーン印刷法で印刷し、窒素 (N_2) 雰囲気において 600～700℃で10分間焼成することにより形成される。また、ホウ珪酸亜鉛系ガラスの他、ホウ珪酸バリウム系ガラス、ホウ珪酸カルシウム系ガラス、ホウ珪酸バリウムカルシウム系ガラス、ホウ酸亜鉛系ガラス等を用いることができる。

ステップ S 1 6 では、抵抗値の調整（トリミング）を行う。この抵抗値の調整は、プリガラス 7 上から抵抗体 2 に対してレーザービームを照射して抵抗体 2 に切り込みを入れることによって行われる。

ステップ S 1 7 では、プリガラス 7 の表面と上部電極 4 a, 4 b の一部を覆うようにエポキシ系樹脂をスクリーン印刷法により印刷し、それを硬化させて、絶

縁膜として保護膜 3 を形成する。その後、必要に応じて、保護膜 3 上に型式番号や抵抗値等の必要な表示する。これには、着色したエポキシ樹脂等を用いる。

ステップ S 1 8 では、アルミナ基板を分割する（A ブレイク）。この工程では、アルミナ基板を短冊状に分割する。この A ブレイクにより、上部電極 4 a と下部電極 5 a、上部電極 4 b と下部電極 5 b に挟まれたアルミナ基板の端面が露出する。

ステップ S 1 9 では、短冊状に分割されたアルミナ基板の端面に、スパッタリング法により N i C r 合金膜を形成し、上部電極 4 a と下部電極 5 a、上部電極 4 b と下部電極 5 b をそれぞれ接続する端部電極 6 a、6 b を形成する。また、スパッタリングの材料は、N i C r C u、C u T i、N i、A g、A u 等を用いても良い。なお、端部電極 6 a、6 b の形成は、蒸着法、浸漬法、塗布等の方法を用いてもよい。

ステップ S 2 0 では、短冊状に分割したアルミナ基板を、個片（チップ）に分割する（B ブレイク）。本例において、チップの大きさは、3. 2 mm×1. 6 mmとしている。

そして、ステップ S 2 1 において、上部電極 4 a、4 b のうち、保護膜 3 で覆われていない露出部分と、下部電極 5 a、5 b、および端部電極 6 a、6 b 上に外部電極 8 a、8 b を形成する。電解ニッケルめっき、電解銅めっき、電解ニッケルめっき、電解錫めっきの順番で施すことにより、外部電極 8 a、8 b は、ニッケル-銅-ニッケル-S n の層構造となる。

以上のようにして製造されたチップサイズ 3. 2 mm×1. 6 mm の抵抗器は、基板厚さ 470 μ m、上面電極厚さ 20 μ m、下面電極厚さ 20 μ m、抵抗体層厚さ 30～40 μ m、プリコートガラス厚さ 10 μ m、保護膜厚さ 30 μ m、端部電極厚さ 0. 05 μ m、外部電極厚さは、順に、N i 膜厚さ 3～7 μ m、C u 膜厚さ 20～30 μ m、N i 膜厚さ 3～12 μ m、S n 膜厚さ 3～12 μ m となる。

本発明の抵抗材料を用いた場合、抵抗材料の焼成、およびその後の焼成工程は、中性雰囲気または不活性雰囲気（例えば、窒素（N₂）雰囲気）において行うことが好ましい。以上のような工程により、低抵抗値、低 T C R であって、熱起電

力も低い抵抗材料、抵抗体、および抵抗器を製造することができる。

産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明の抵抗材料を用いれば、銅／ニッケルからなる抵抗材料を用いて作製した抵抗体に比べて低い抵抗率を示し、抵抗体のTCRも低く（ $\pm 100 \times 10^{-6} / \text{K}$ 以内）、かつ、熱起電力もはるかに低い抵抗体を得ることができる。

また、本発明の抵抗材料を使用することによって、 $50 \text{ m}\Omega \sim 100 \text{ m}\Omega$ の低抵抗値を実現し、低抵抗率、低TCR、および熱起電力の低い高精度のチップ抵抗器を製造することができる。これは、電源回路やモーター回路の電流検出抵抗器等の用途に最適なチップ抵抗器である。

請 求 の 範 囲

1. 銅、マンガン、およびアルミニウムを含有した金属粉体と、
ガラス粉体および／または銅酸化物粉体と、
ビヒクルとを含有してなることを特徴とする抵抗材料。
2. 前記金属粉体は、銅が80乃至85重量パーセント、マンガンが8乃至16重量パーセント、アルミニウムが2乃至7重量パーセントからなることを特徴とする請求項1記載の抵抗材料。
3. 前記ガラス粉体および／または銅酸化物粉体を最大で10重量部添加してなることを特徴とする請求項1または請求項2記載の抵抗材料。
4. 前記ビヒクルを10乃至15重量部添加してなることを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれかに記載の抵抗材料。
5. 前記金属粉体は、銅粉体、マンガン粉体、アルミニウム粉体を混合してなることを特徴とする請求項1乃至請求項4のいずれかに記載の抵抗材料。
6. 前記金属粉体は、銅／マンガン／アルミニウム合金の粉体からなることを特徴とする請求項1乃至請求項4のいずれかに記載の抵抗材料。
7. 前記金属粉体は、銅／マンガン合金の粉体とアルミニウム粉体とを混合してなることを特徴とする請求項1乃至請求項4のいずれかに記載の抵抗材料。
8. 前記金属粉体は、銅／アルミニウム合金の粉体とマンガン粉体とを混合してなることを特徴とする請求項1乃至請求項4のいずれかに記載の抵抗材料。
9. 前記金属粉体は、マンガン／アルミニウム合金の粉体と銅粉体とを混合してなることを特徴とする請求項1乃至請求項4のいずれかに記載の抵抗材料。
10. 銅、マンガン、およびアルミニウムを含有してなることを特徴とする抵抗体。
11. 銅が80乃至85重量パーセント、マンガンが8乃至16重量パーセント、アルミニウムが2乃至7重量パーセントからなることを特徴とする請求項10記載の抵抗体。
12. 絶縁基体と、
前記絶縁基体上に形成された、銅、マンガン、およびアルミニウムを含有して

なる抵抗体と、

前記抵抗体に接続された一对の電極とを備えることを特徴とする抵抗器。

13. 前記抵抗体に含まれる導電成分は、銅が80乃至85重量パーセント、マンガンが8乃至16重量パーセント、アルミニウムが2乃至7重量パーセントであることを特徴とする請求項12記載の抵抗器。

14. 前記電極に銅が用いられていることを特徴とする請求項12または請求項13記載の抵抗器。

15. 抵抗温度係数が $\pm 100 \times 10^{-6} / \text{K}$ 以内であることを特徴とする請求項12乃至請求項14のいずれかに記載の抵抗器。

16. 熱起電力が $\pm 5 \mu \text{V} / \text{K}$ 以内であることを特徴とする請求項12乃至請求項14のいずれかに記載の抵抗器。

17. 絶縁基体上に、銅、マンガン、およびアルミニウムを含有してなる抵抗材料を印刷する工程と、

前記抵抗材料を窒素雰囲気中で焼成して抵抗体を形成する工程とを備えることを特徴とする抵抗器の製造方法。

18. さらに、前記絶縁基体上に、銅を主成分とする導電材料を印刷する工程と、

前記導電材料を窒素雰囲気中で焼成して電極を形成する工程とを備えることを特徴とする請求項17記載の抵抗器の製造方法。

図 1

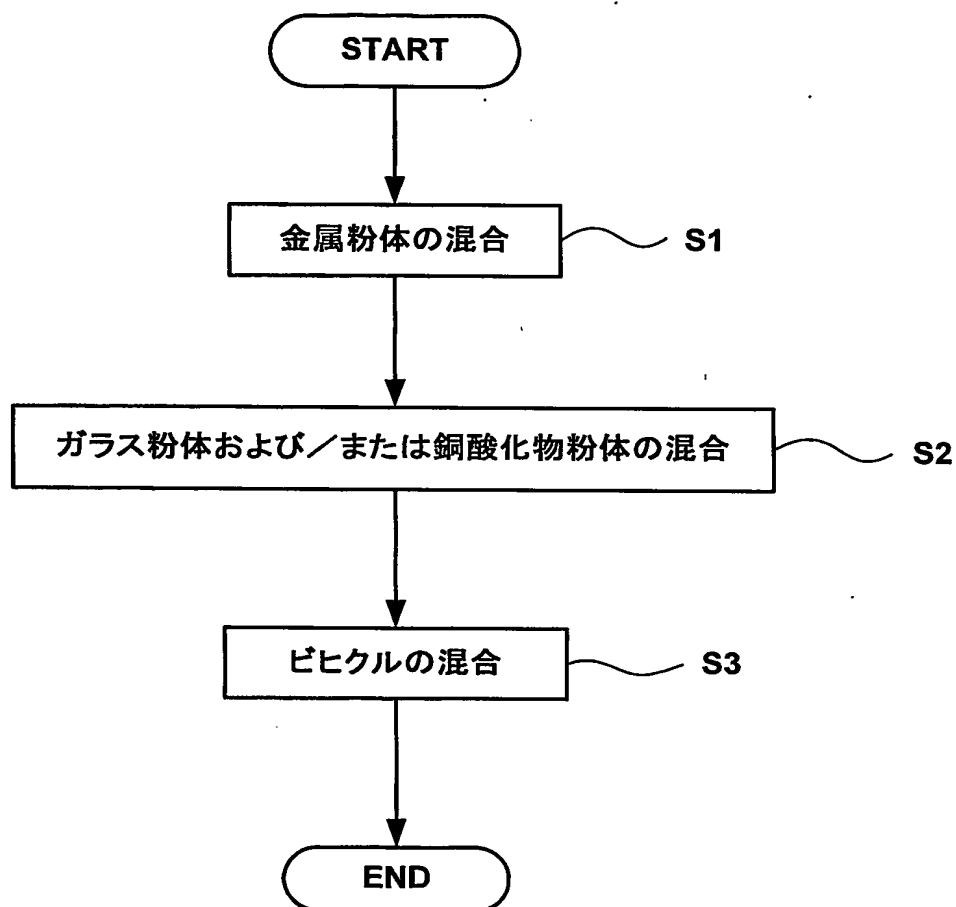


図 2

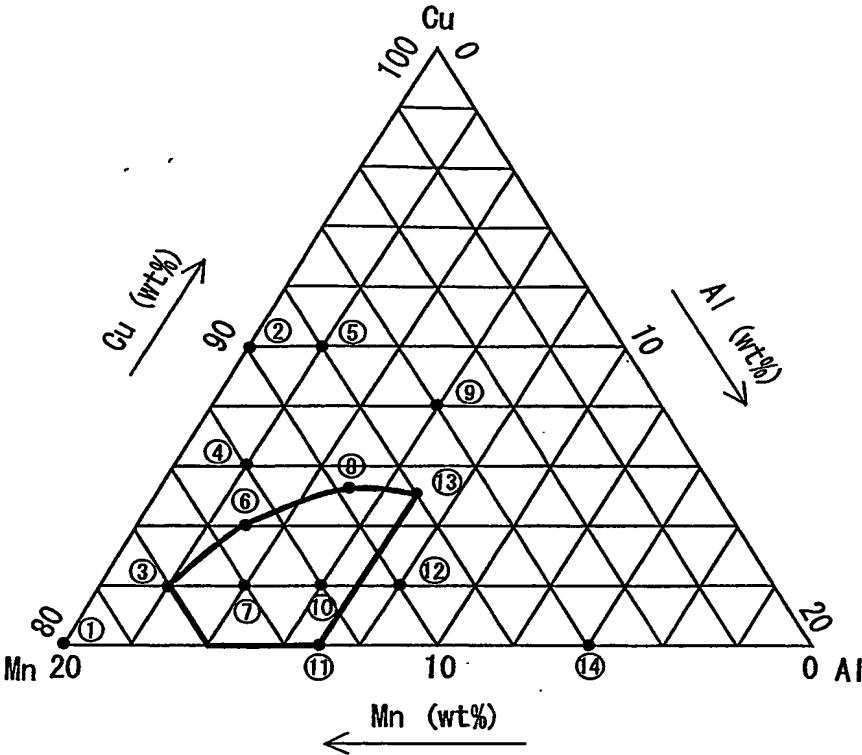


図 3

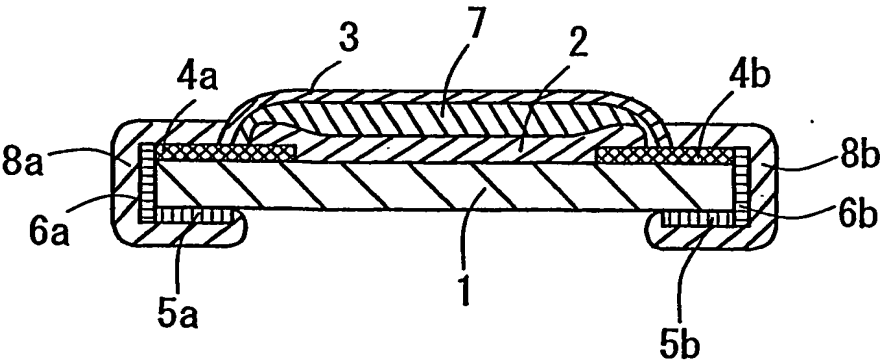


図4

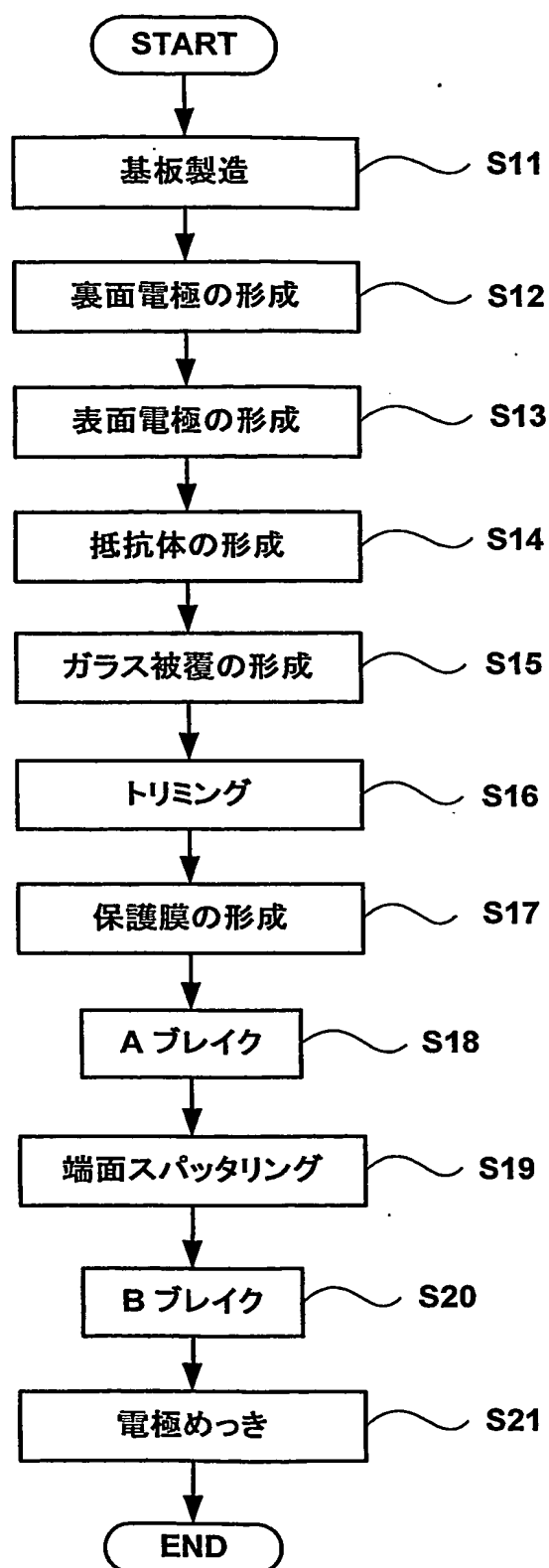
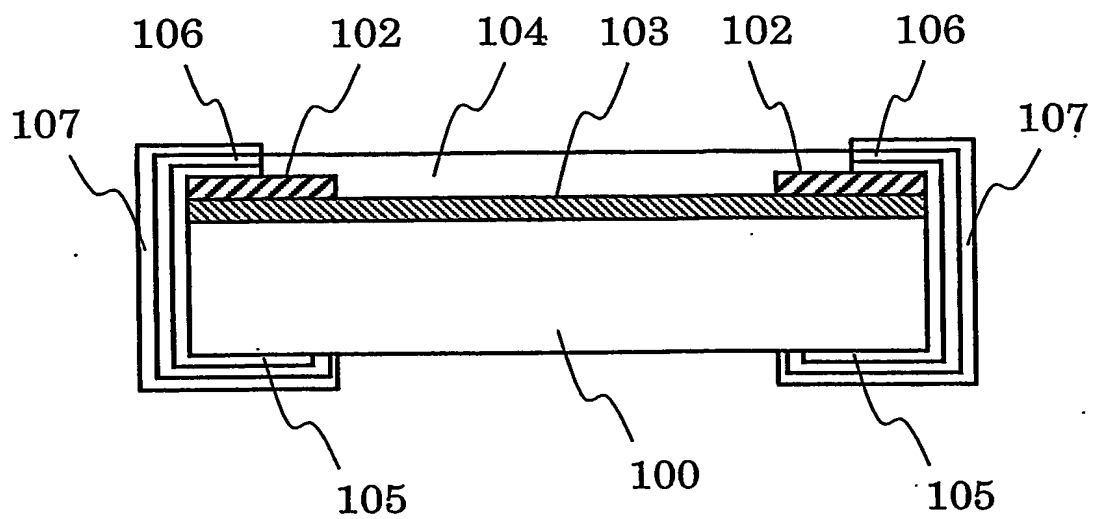


図5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/16013

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01C7/00, C08L101/00, C08K3/08, 3/22, 3/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01C7/00, C08L101/00, C08K3/08, 3/22, 3/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-288801 A (Denso Corp.), 19 October, 1999 (19.10.99), Full text; all drawings (Family: none)	1-18
Y	JP 37-11404 B1 (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 18 August, 1962 (18.08.62), Full text; all drawings (Family: none)	1-18

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 March, 2004 (17.03.04)

Date of mailing of the international search report
30 March, 2004 (30.03.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01C 7/00, C08L 101/00, C08K 3/08, 3/22, 3/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01C 7/00, C08L 101/00, C08K 3/08, 3/22, 3/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 11-288801 A (株式会社デンソー) 1999. 10. 19, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-18
Y	J P 37-11404 B1 (工業技術院長) 1962. 08. 18, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-18

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17. 03. 2004

国際調査報告の発送日

30. 3. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

重田 尚郎

5 R

9298

電話番号 03-3581-1101 内線 3565